

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-240149

(43) 公開日 平成6年(1994)8月30日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L S Y	7242-4 J		
C 0 8 K 7/04	K C J	7242-4 J		
// H 0 5 B 6/76	B			
(C 0 8 L 101/00				
23: 26		7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-30522

(22) 出願日 平成5年(1993)2月19日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都港区西新橋1丁目6番21号

(72) 発明者 高木 誠

東京都港区西新橋1丁目6番21号 帝人化

成株式会社内

(74) 代理人 井理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 電磁波遮蔽用樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 優れた電磁波遮蔽効果を有し且つ機械的特性、成形流動性、表面外観の優れた電磁波遮蔽用樹脂組成物を提供する。

【構成】 導電性繊維を含有する熱可塑性樹脂組成物に、(A)カルボン酸無水物グループ及び/又はカルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス及びオレフィン系重合体より選ばれる少くとも一種の化合物及び(B)数平均分子量40,000以下のポリカプロラク톤を配合してなる電磁波遮蔽用樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性繊維を含有する熱可塑性樹脂組成物100重量部に、(A)カルボン酸無水物グループ及び／又はカルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス及びオレフィン系重合体より選ばれる少くとも一種の化合物0.05～30重量部及び(B)数平均分子量40,000以下のポリカプロラクトン1～10重量部を配合してなる電磁波遮蔽用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電磁波遮蔽用に好適な樹脂組成物に関する。更に詳しくは、少量の導電性繊維で優れた電磁波遮蔽効果を有し且つ機械的特性、特に耐衝撃性、成形流動性、表面外観の優れた電磁波遮蔽用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱可塑性樹脂を導電化する方法としては導電塗料、電磁波遮蔽メッキ、亜鉛溶射等の表面処理による方法、熱可塑性樹脂中に金属粉、カーボンブラック、金属フレーク、金属コートガラスフレーク、金属繊維、炭素繊維、金属コート炭素繊維等の導電性充填材を配合して成形する方法等がある。しかしながら、表面処理による方法は、成形された筐体成形品表面に導電処理する煩雑な加工工程を必要とし、更に導電層が剥離し易い等の欠点を有している。

【0003】 また、導電性充填材を配合した樹脂組成物から成形する方法は特殊な後加工を必要とせず、導電層が剥離する心配がないことから有利であるが、それでもなお種々の問題がある。例えばカーボンブラック、金属粉、金属フレーク等の粒子状導電性充填材を配合した樹脂組成物は導電性が不十分であり、しかも配合量が多量になるため機械的特性が著しく低下する欠点を有している。また銅繊維、ステンレス繊維、炭素繊維、金属コート炭素繊維等の繊維状導電性充填材を配合した樹脂組成物は機械的及び熱的特性が向上し、粒子状導電性充填材を配合した場合と比較して導電性が良好で電磁波遮蔽用樹脂組成物として有用であるが、溶融混練時に繊維が切断し易く、必要量以上に配合量を多くしなければならず、成形加工性及び成形品外観の悪化、比重の増大、コスト高になるという欠点がある。このため少量の導電性繊維で優れた電磁波遮蔽効果を有し且つ機械的特性、成形流動性、表面外観の優れた電磁波遮蔽用樹脂組成物の出現が要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、優れた電磁波遮蔽効果を有し且つ機械的特性、成形流動性、表面外観の優れた電磁波遮蔽用樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明者らは、上記目的を達成べく鋭意検討を重ねた結果、導電性繊維を含有する熱可塑性樹脂組成物に、カルボキシルグループを有するオレフィン系ワ

ックスやオレフィン系重合体と特定の数平均分子量を有するポリカプロラクトンを特定量添加すると上記目的に適う電磁波遮蔽用樹脂組成物が得られることを見出し、更に検討を重ねた結果本発明に到達した。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、導電性繊維を含有する熱可塑性樹脂組成物100重量部に、(A)カルボン酸無水物グループ及び／又はカルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス及びオレフィン系重合体より選ばれる少くとも一種の化合物0.05～30重量部及び(B)数平均分子量40,000以下のポリカプロラクトン1～10重量部を配合してなる電磁波遮蔽用樹脂組成物に係るものである。

【0006】 本発明で使用する熱可塑性樹脂は、基本的に限定されるものではなく、特に電子機器の筐体に用いられる熱可塑性樹脂が好ましく使用される。かかる熱可塑性樹脂としては、例えばポリプロピレン樹脂、スチレン系樹脂、変性ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエステル系樹脂等があげられる。特に好ましいものとしては例えばABS樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂及びこれらの二種以上の混合物があげられる。

【0007】 本発明で使用する導電性繊維は、特に制限する必要はなく、例えばステンレス繊維、アルミニウム繊維、銅繊維、黄銅繊維等の金属繊維、炭素繊維、金属コート炭素繊維、金属コートガラス繊維等があげられ、これらは二種以上併用することもできる。なかでも電磁波遮蔽効果の優れた導電性樹脂組成物が得られるものとしてステンレス繊維、銅繊維、金属コート炭素繊維があげられる。金属繊維としては直径が6～80μmのものが好ましく、6～60μmのものが特に好ましい。炭素繊維、金属コート炭素繊維及び金属コートガラス繊維としては直径が6～20μmのものが特に好ましい。かかる導電性繊維はシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミネートカップリング剤等で表面処理したものが好ましい。またオレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂等で集束処理したものが好ましい。特にエポキシ系樹脂やウレタン系樹脂で集束処理したものが好ましい。導電性繊維の使用量は、あまりに少いと電磁波遮蔽用樹脂組成物としての導電性が不十分になり、あまりに多くなると成形が困難になるので、熱可塑性樹脂と導電性繊維との合計量に対して通常0.5～30容量%、好ましくは1～25容量%である。

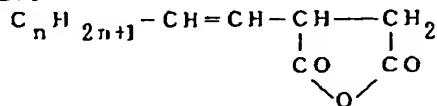
【0008】 本発明で使用するカルボン酸無水物グループ及び／又はカルボキシルグループを有する（以下単にカルボキシルグループを有すると略称する）オレフィン系ワックスやオレフィン系重合体は、オレフィン系ワ

3

クス又はオレフィン系重合体を酸処理して得られるワックス又は重合体である。カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックスの好ましい例としては下記式

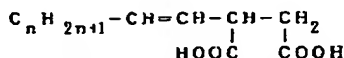
[0009]

[化1]

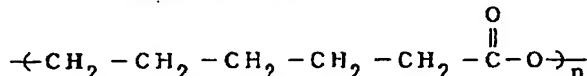


[0010]

[化2]



[0011] [式中、nは12~20の整数である。] *



[0014] で示される重合体が好ましい。ポリカプロラク톤のメチレン鎖の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子や炭化水素基等で置換されていてもよく、またその末端はエステル化等により末端処理してあってもよい。ポリカプロラク톤は通常5,000~300,000の数平均分子量を有し、その融点は約60℃、ガラス転移温度は約-60℃である。本発明においては数平均分子量が40,000以下のポリカプロラク톤を用いる。数平均分子量が40,000より大きいポリカプロラク톤を用いたのでは成形品の外観が十分に改善され難い。かかるポリカプロラク톤は、例えばカプロラク톤を酸、塩基、有機金属化合物等の触媒の存在下開環重合して製造することができる。

[0015] ポリカプロラク톤の使用量は、熱可塑性樹脂と導電性繊維の合計100重量部に対して1~10重量部、好ましくは1~7重量部である。ポリカプロラク톤の量が1重量部より少いと電磁波遮蔽効果、成形流動性、成形品外観が十分に改善し難く、10重量部より多くなると成形が困難になるばかりでなく機械的強度や熱的性質が低下するようになる。

[0016] 本発明の樹脂組成物を製造するには、任意の方法や装置が使用できる。例えば上記必要成分を単軸又は二軸の押出機、パンバリーミキサー、加熱ロール等で混合し、ペレット化する方法、射出成形機等で直接成形する方法、また任意の二成分又は三成分を予め混合した後残りの成分を混合する方法、例えば先ず導電性繊維と熱可塑性樹脂を混合した後カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックスやオレフィン系重合体とポリカプロラク톤を混合する方法、熱可塑性樹脂とカルボキシルグループを有するオレフィン系ワックスやオレフィン系重合体とポリカプロラク톤からなるペレットに導電性繊維を添加する方法、導電性繊維を高濃度に集束処理したマスターを添加するいわゆるマスターバッチ方

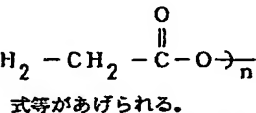
4

*のものがあげられる。カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックスやオレフィン系重合体は二種以上併用してもよく、その使用量は、熱可塑性樹脂と導電性繊維の合計100重量部に対して0.05~30重量部である。この使用量が0.05重量部より少ないと電磁波遮蔽効果及び耐衝撃性の向上効果が小さく、また30重量部より多く使用しても電磁波遮蔽効果及び衝撃値はそれ以上向上せず、逆に成形性が低下するようになるので適当でない。

10 [0012] 本発明で使用するポリカプロラク톤は、カプロラク톤の重合体であり、特にε-カプロラク톤の開環重合体、即ち下記一般式

[0013]

[化3]



式等があげられる。

[0017] 本発明の樹脂組成物には任意の添加剤、例えば難燃剤、難燃助剤、ドリップ防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、離型剤、可塑剤、着色剤、消泡剤等を必要に応じてその有効発現量配合しても差支えない。更に他の導電性充填材、例えばカーボンブラック、金属粉、金属フレーク等及び強化材や充填材、例えばガラス繊維、ガラスフレーク、ウイスキー、アラミド繊維、タルク、マイカ、ワラストナイト、クレイ、シリカ、ガラス粉、炭酸カルシウム等を併用することもできる。また他の熱可塑性樹脂や弾性体を配合してもよい。

30 [0018]

【実施例】 以下に実施例をあげて本発明を更に説明する。なお評価は下記の方法により行った。

(a) 電磁波遮蔽効果：一辺150mm、厚み3mmの試験片を用い、(株)アドバンテスト製のTR-17301AとR3361Aを併用して磁界波(周波数300MHz)について測定した。

(b) 衝撃強度：ASTM D-256 (アイゾットノッチ付き、厚み3.2mm)により測定した。

(c) 成形流動性：アルキメデス型スパイラルフロー値(流路幅：8mm、流路厚み：1mm、射出圧力1200kgf/cm²)で評価した。

(c) 成形品外観：一辺150mm、厚み3mmの試験片を目視で観察し導電性繊維の浮きが多いものを×、やや多いものを△、平滑なものを○で評価した。

[0019]

【実施例1~7及び比較例1~12】 ポリカーボネート樹脂、導電性繊維、カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス又は重合体及びポリカプロラク톤を表1に示す割合でドライブレンドした後、スクリー径30mmのペント付一軸押出機【ナカタニ機械(株)製：

VSK-30]により、シリンダー温度290℃で溶融混練し、ストランドカットによりペレットを得、得られたペレットを110℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥した後、射出成形機【日本製鋼所(株)製:J-120SA】によりシリンダー温度290℃、金型温度80℃、射出圧力1200 kgf/cm²でスパイラルフロー長を測定し、更に電磁波遮蔽試験片、外観評価用試験片、衝撃試験片を得た。評価結果を表1に示した。

【0020】

【実施例8、9及び比較例13、14】ABS樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、導電性繊維、カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス又は重合体及びポリカプロラク톤を表2に示す割合でドライブレンドした後、スクリュー径30mmのベントつき一軸押出機【ナカニ機械(株)製:VSK-30】により、シリンダー温度240℃で溶融混練し、ストランドカットによりペレットを得、得られたペレットを80~110℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥した後射出成形機【日本製鋼所(株)製:J-120SA】によりシリンダー温度240℃、金型温度80℃、射出圧力1200 kgf/cm²でスパイラルフロー長を測定し、更に電磁波遮蔽試験片、外観評価用試験片、衝撃試験片を得た。評価結果を表2に示した。

【0021】表1、2における樹脂、導電性繊維、カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス又は重合体及びポリカプロラク톤の記号は下記に示す。また導電性繊維の割合を示す容量%は樹脂と導電性繊維の合計容量に対する割合を示し、カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス又は重合体及びポリカプロラク톤の割合を示す重量部は樹脂と導電性繊維の合計100重量部に対する割合を示す。

【0022】PC:ポリカーボネート樹脂【帝人化成(株)製バンライトL-1225】

ABS:ABS樹脂【三井東圧化学(株)サンタック UT-6

1]

PBT:ポリブチレンテレフタレート樹脂【帝人(株)製TRB-K】

NICF:ニッケルコート炭素繊維【東邦レーヨン(株)製ベスファイトMC HTA-C6-US(I)、直径7.5μm、長さ6mm】

CF:炭素繊維【東邦レーヨン(株)製ベスファイト HTA-C6-U、直径7μm、長さ6mm】

SUS:ステンレス繊維【日本精線(株)製ナスロン SUS 304、直径8μm、長さ6mm】

COL:カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス又は重合体

W-1:カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス【三菱化成(株)製ダイヤカルナー30、酸価75 mgKOH/g】

W-2:カルボキシルグループを有するオレフィン系ワックス【三井石油化学(株)製ハイワックス酸化タイプ2203A、酸価30 mgKOH/g】

W-3:カルボキシルグループを有するオレフィン系重合体【エクソン化学(株)製エグゼロ VA-1803A、無水マレイン酸量0.65重量%】

W-4:無水マレイン酸【和光純薬工業(株)製:特級】

W-5:カルボキシルグループを有しないオレフィン系ワックス【三井石油化学(株)製ハイワックス200P】

W-6:カルボキシルグループを有しないオレフィン系重合体【三井石油化学(株)製ハイゼックスパウダー2100JP】

PCL:ポリカプロラク톤

P-1:ポリカプロラク톤【ダイセル化学工業(株)製ブラクセルB-1、数平均分子量10,000】

P-2:ポリカプロラク톤【ダイセル化学工業(株)製ブラクセルB-7、数平均分子量70,000】

【0023】

【表1】

	樹脂 種類	導電性繊維		COL		PCL		電磁波 遮蔽効 果(dB)	衝撃強さ (kgf.cm/cm)	スパイラ ルフロー 値 (cm)	表面外 観
		種類	量 (容量%)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)				
実施例1	PC	NiCF	4.7	P-1	0.5	P-1	5.0	49	11.7	17.6	○
実施例2	"	"	4.7	P-2	0.5	"	5.0	46	9.3	17.5	○
実施例3	"	"	4.7	P-1	3.0	"	5.0	72	12.5	17.8	○
実施例4	"	"	4.7	P-3	10.0	"	5.0	53	17.2	18.9	○
実施例5	"	"	10.0	P-1	0.5	"	6.5	71	11.3	16.8	○
実施例6	"	SUS	1.0	"	1.0	"	5.0	55	8.1	18.5	○
実施例7	"	CF	23.0	"	1.0	"	5.0	43	10.0	15.2	○
比較例1	"	NiCF	4.7	-	-	-	-	5	6.3	11.4	○
比較例2	"	"	4.7	P-1	0.5	-	-	44	13.8	11.5	×
比較例3	"	"	10.0	-	-	P-1	5.0	55	4.5	16.7	○
比較例4	"	"	4.7	P-3	40.0	"	5.0	混	線	不	可
比較例5	"	SUS	1.0	-	-	"	5.0	4	3.9	18.3	○
比較例6	"	CF	23.0	-	-	"	5.0	26	4.6	15.1	○
比較例7	"	NiCF	4.7	P-4	0.15	"	5.0	6	6.2	17.6	○
比較例8	"	"	4.7	P-5	0.5	"	5.0	6	6.4	17.7	○
比較例9	"	"	4.7	P-6	0.5	"	5.0	6	6.5	17.7	○
比較例10	"	"	4.7	P-1	0.5	"	13.0	混	線	不	可
比較例11	"	"	10.0	"	0.5	"	0.5	70	2.9	10.5	×
比較例12	"	"	10.0	"	0.5	P-2	6.5	71	11.5	18.0	△

[0024]

[表2]

	樹脂種類	導電性繊維		COL		PCL		電磁波遮蔽効果 (dB)	衝撃強さ (kgf.cm/cm)	スライルフロ値 (cm)	表面外観
		種類	量 (容量%)	種類	量 (重量部)	種類	量 (重量部)				
実施例8	ABS	NICF	4.1	V-1	1.0	P-1	5.0	50	10.3	24.4	○
実施例9	PBT	"	5.1	"	1.0	"	5.0	48	10.0	27.8	○
比較例13	ABS	"	4.1	-	-	-	-	8	5.3	18.9	△
比較例14	PBT	"	5.1	-	-	-	-	4	3.9	22.5	○

(6)

特開平6-240149

10

【0025】

【発明の効果】本発明の組成物は、優れた電磁波遮蔽効果を有し且つ成形流動性、表面外観及び機械的強度に優れており、電子機器の筐体を始め電磁波遮蔽を必要とする幅広い産業分野で好適であり、その奏する工業的效果は格別なものである。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int. Cl.³

C 08 L 67:04)

識別記号

庁内整理番号

8933-4 J

F I

技術表示箇所